

ORGANIC EL ELEMENT

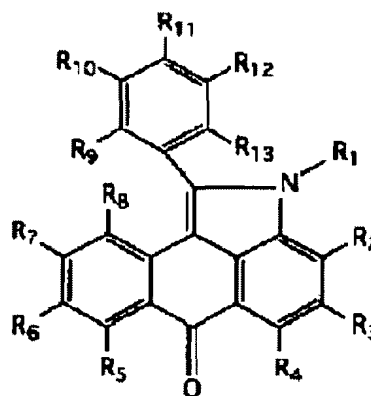
Patent number: JP2000200683
Publication date: 2000-07-18
Inventor: TAKAHASHI HISAMITSU; IIZUMI YASUHIRO
Applicant: FUTABA DENSHI KOGYO KK
Classification:
- international: C09K11/06; H01L51/50; H05B33/14; C09K11/06;
H01L51/50; H05B33/14; (IPC1-7): H05B33/14;
C09K11/06
- european:
Application number: JP19990003026 19990108
Priority number(s): JP19990003026 19990108

Report a data error here

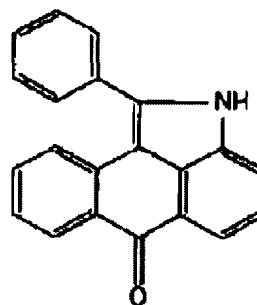
Abstract of JP2000200683

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide emission of high luminance and high efficiency according to a host material without causing flocculation by hydrogen bond by including pyrroloanserone compound in an organic layer laminated between a pair of electrodes, at least one of them being transparent.

SOLUTION: This organic EL element has a compound expressed by formula I contained in its organic layer. In formula I, R₁-R₁₃ are each H, halogen atom, hydroxyl group, mercapto group, cyano group, amino group, nitro group, alkyl group, alkoxy group, alkylthio group, N-monoalkylamino group, N,N-dialkylamino group, aryl group, aryloxy group, arylthio group, or heterocyclic group whose adjoining groups may form a ring. A compound of formula II is used. The compound in formula II is prepared by dissolving 1-aminoanthraquinone into DMSO, adding KOH thereto, stirring it for 30 minutes in a room temperature, and purifying the product extracted from the solution by toluene. The peak of the photoluminescence in ethanol is 496 nm and the quantum yield Q_f is 0.51.



I



II

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-200683

(P 2 0 0 0 - 2 0 0 6 8 3 A)

(43) 公開日 平成12年7月18日(2000.7.18)

(51) Int. Cl.

H05B 33/14

C09K 11/06

識別記号

645

F I

H05B 33/14

C09K 11/06

テーマコード (参考)

B 3K007

645

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全7頁)

(21) 出願番号

特願平11-3026

(22) 出願日

平成11年1月8日(1999.1.8)

(71) 出願人 000201814

双葉電子工業株式会社

千葉県茂原市大芝629

(72) 発明者 高橋 尚光

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内

(72) 発明者 飯泉 安広

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内

(74) 代理人 100067323

弁理士 西村 教光 (外1名)

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB03 CA01 CB01

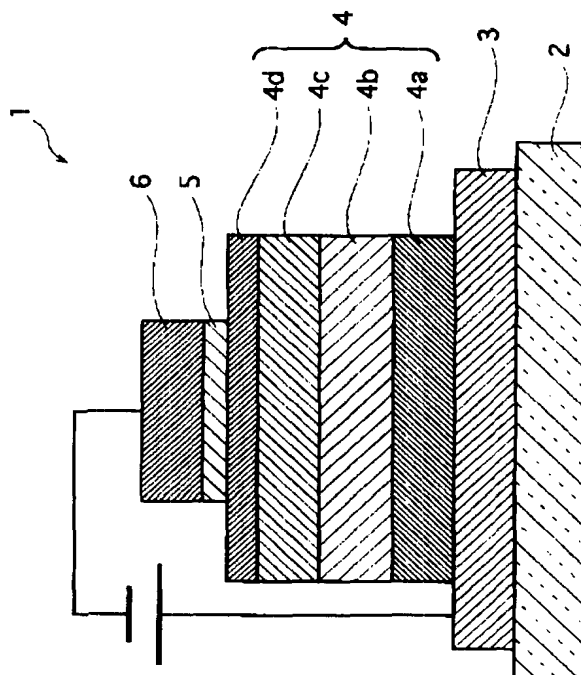
DA00 DB03 EB00 FA01 FA03

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 有機層にドーブしても水素結合による凝集等の不都合を起さず、またホスト材料に応じて高輝度・高効率な発光を得る。

【解決手段】 有機EL素子1は、ガラス等の基板2の上にアノード3をなすITOが成膜され、その上に有機層4が成膜される。有機層4は、CuPcからなる正孔注入層4a、 α -NPDからなる正孔輸送層4b、ホスト材料のDPVBiにピロロアンスロン化合物を添加してなる発光層4c、Alq₃からなる電子輸送層4dの4層構造である。有機層4の上には、電子注入層5としてのLiFが成膜され、その上にカソード6をなすAlが成膜される。



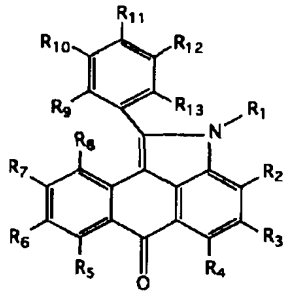
1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも一方が透明である一対の電極間に有機化合物からなる有機層が積層された有機 EL 素子において、

下記化学式（化 1）で示される化合物を前記有機層に含有することを特徴とする有機 EL 素子。

【化 1】



（式中、 $R_1 \sim R_{13}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアルキルチオ基、置換もしくは無置換の N-モノアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の N, N-ジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアリールチオ基または置換もしくは無置換の複素環基を示す。ただし、さらに隣接した置換基同士で結合して置換もしくは無置換の芳香族環または置換もしくは無置換の複素環を形成してもよい。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、少なくとも一方が透明である一対の電極間に有機化合物からなる有機層が積層された有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子という）に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機 EL 素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を陰極と陽極の間に挟んだ構造を有し、前記薄膜に電子および正孔を注入して再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、この励起子が失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して表示を行う表示素子である。

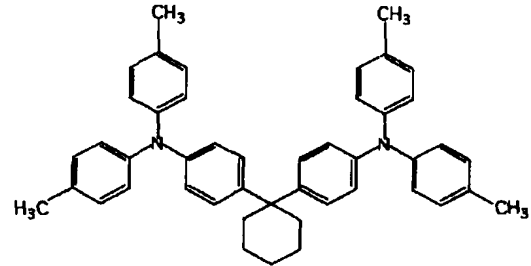
【0003】 図 4 は前記有機 EL 素子の基本構成を示す図である。この有機 EL 素子 21 は、基板 22 上のアノード 23 に ITO（Indium Tin Oxide）を使用し、正孔輸送層 24 に下記化学式（化 2）の構造式で示す Diamine を使用し、有機発光層 25 に下記化学式（化 3）の構造式で示すトリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq）（Alq₃）を使用し、カソード 26 にマグネシウムと銀の合金を使用している。有機の各層の厚みは 50 nm 程度である。各層の成膜は真空蒸着で行っている。

2

この有機 EL 素子 21 に直流 10 V を加えると 1000 cd/m² 程度の緑色の発光が得られる。この発光は ITO のアノード 23 側から取り出す。

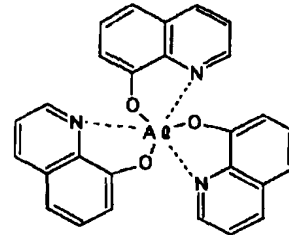
【0004】

【化 2】



【0005】

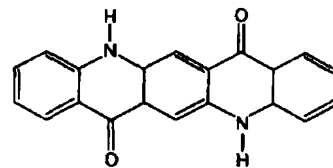
【化 3】



【0006】 下記化学式（化 4）は車の塗装材料として有名な高級赤色顔料であるキナクリドンの構造式を示している。このキナクリドンに有機 EL 素子の発光層の Alq₃ に 1 mol % 以下でドーピングすることにより、高効率 19 lm/W、高輝度 10 万 cd/m² が得られたとの報告もなされている。

【0007】

【化 4】



【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、キナクリドンにドーピングした有機 EL 素子は、ドーピングしない場合に比べて寿命が悪化するという問題があり、色純度や耐久性の点において改善すべき所があった。これは、キナクリドン分子のイミノ基とカルボニル基が他のキナクリドン分子と水素結合することで有機 EL 素子の動作中に膜の凝集を起こしやすいからであり、またキナクリドン分子が上記の理由で多量体を形成して発光しなくなるからであると考えられる。

【0009】 そこで、本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、有機層にドーピングしても水素結合による凝集等の不都合を起こすことなく、またホスト材料に応じて高輝度・高効率な発光を得ることができる有機 EL

20

30

40

50

L素子を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1の発明は、少なくとも一方が透明である一対の電極間に有機化合物からなる有機層が積層された有機EL素子において、前記化学式(化1)で示される化合物を前記有機層に含有することを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】図1は本発明による有機EL素子の構造を示す図である。

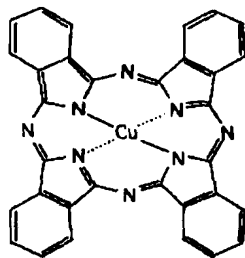
【0012】図1に示すように、有機EL素子1は、絶縁性および透光性を有するガラス等の基板2の上にアノード3としてのITOが成膜されている。アノード3の上には有機層4が成膜されている。

【0013】有機層4は、アノード3の上に成膜される正孔注入層4a、正孔注入層4aの上に成膜される正孔輸送層4b、正孔輸送層4bの上に成膜される発光層4c、発光層4cの上に成膜される電子輸送層4dから構成される。

【0014】正孔注入層4aは、下記化学式(化5)の構造式で示すCuPc(銅フタロシアニン)からなり、アノード3の上に成膜される。

【0015】

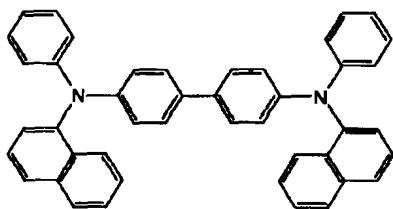
【化5】



【0016】正孔輸送層4bは、下記化学式(化6)の構造式で示す α -NPD(N, N'-ビス-(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジン)からなり、正孔注入層4aの上に成膜される。

【0017】

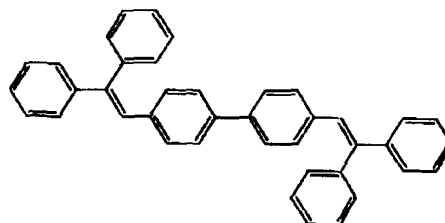
【化6】



【0018】発光層4cは、下記化学式(化7)の構造式で示すホスト材料のDPVBiに前記化1で示すピロアンスロン化合物(ドーパント色素)が添加されたものであり、正孔輸送層4bの上に成膜される。DPVBiは、図2に示すようにフォトルミネッセンスのピークが450nm前後にある。

【0019】

【化7】



- 10 【0020】ここで、前記化1のR₁~R₁₃は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホン基、アシルアミノ基、エステル基、モノまたはジ置換アミノ基、アルコキシ基、メルカプト基、またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、アミノメチル基、アセトオキシメチル基、アセトオキシエチル基、アセトオキシプロピル基、アセトオキシブチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシシロエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ビニル基、スチリル基、アセチレン基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シロキシ基、アシル基、シクロアルキル基、カルバモイル基等の置換基および置換もしくは未置換の非環式炭化水素基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1, 3-シクロヘキサジエニル基、2-シクロペンテン-1-イル基、2, 4-シクロペンタジエン-1-イリデニル基、フェニル基、ピフェニル基、トリフェニレニル基、テトラフェニレニル基、2-メチルフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-メチルチオフェニル基、3, 5-ジシアノフェニル基、o-, m-, p-トリル基、キシリル基、o-, m-, p-クメニル基、メシチル基等の置換もしくは未置換の単環式炭化水素基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、アントラキノニル基、3-メチルアントリル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、2-エチル-1-クリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、6-クロロペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基等の置換もしくは未置換の縮合多環式炭化水素、チエニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カ

ルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フル
フリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラ
ザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾチアゾリル基、
ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、2-メ
チルピリジル基、3-シアノピリジル基等の置換もしくは
は未置換の複素環基または置換もしくは未置換の芳香族
複素環基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキ
シ基、ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブ
トキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ステ
アリルオキシ基、フェノキシ基、メリルチオ基、エチル
チオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、sec-ブ
チルチオ基、tert-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、
ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、フ
ェニルチオ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルア
ミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピ
ルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、
ビス(アセトオキシメチル)アミノ基、ビス(アセトオ
キシエチル)アミノ基、ビス(アセトオキシプロピル)
アミノ基、ビス(アセトオキシブチル)アミノ基、ジベン
ジルアミノ基、ジメチルスルファモイル基、エチルス
ルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、プロピル
スルファモイル基、ブチルスルファモイル基、フェニル
スルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、メチ
ルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカ
ルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロピルカル
バモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモ
イル基、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニル
アミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ブチルカルボ
ニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、メトキシ
カルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、プロ
キシカルボニルアミノ基、ブトキシカルボニルアミノ基、
フェノキシカルボニル基、2-(2-エトキシエトキシ)エ
トキシ基、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチ
ルチオ基等であるが、これらの置換基に限定され
るものではない。

【0021】電子輸送層4dは、前記化学式(化3)の
構造式で示すAlq₃からなり、発光層4cの上に成膜
される。

【0022】有機層4(電子輸送層4d)の上には、電
子注入層5としてのLiFが成膜されている。電子注入
層5の上には、カソード6としての金属薄膜からなるAl
が成膜されている。

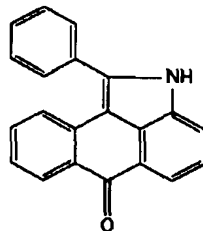
【0023】

【実施例】ガラスからなる基板の上にITOをストライ
プ状にパターン形成(パターン幅2mm)してアノード
を形成し、このITO付き基板をアセトン等で湿式洗浄
して乾燥する。その後、ITO付き基板を蒸着装置にセ
ットし、チャンバー内を 10^{-5} torrの真空にする。
続いて、ITO付き基板のアノードの上にマスクを介し

て 10mm^2 角に20nmの膜厚でCuPcを蒸着す
る。さらにCuPcの上に60nmの膜厚で α -NPD
を蒸着する。そして、 α -NPDの上に下記化学式(化
8)で示す構造式からなるピロロアンスロン化合物とD
PVBiを共蒸着する。

【0024】

【化8】



【0025】このとき、ピロロアンスロン化合物(化
8)はDPVBiに対して0.5mol%とする。そし
て、全体の膜厚が40nmからなる発光層とした。さら
に発光層の上に電子輸送層として20nmの膜厚でAl
q₃を蒸着する。その後、マスクを介して0.5nmの
膜厚でストライプ状(パターン幅2mm)にLiFを蒸
着し、LiFの上に膜厚120nmでAlを蒸着する。

【0026】上記実施例において、DPVBiに添加さ
れるピロロアンスロン化合物(化8)は以下のよう
にして合成される。

【0027】1-アミノアントラキノンジメチルス
ルホキシド(DMSO)に溶解し、さらにKOHの粉末を
加え室温で30分間攪拌する。次に、塩化ベンジルを加
え1時間攪拌する。この溶液から生成物をトルエンで抽
出する。そして、抽出溶媒のトルエンを減圧除去、さら
に真空乾燥を行い固形物を得る。この生成物をシリカゲ
ルカラムクロマトグラフで分離し、SiO₂のTLC
(展開溶媒:トルエン)でのR_f値が0.23, 0.4
4の生成物をAlCl₃でトルエン中80℃、3時間処
理する。冷却後、氷水中に注ぎ、生成物をトルエンで抽
出する。乾燥後、シリカゲルカラムクロマトグラフで分
離精製して目的のピロロアンスロン化合物(化8)が得
られる。

【0028】このようにして得られるピロロアンスロン
化合物(化8)は、SiO₂のTLC(展開溶媒:トル
エン)でのR_f値が0.2、エタノール中でのフォトル
ミネッセンスのピークが496nm、量子収率Q_fが
0.51であった。

【0029】そして、上記のようにして完成された素子
のアノード側にプラス、カソード側にマイナスの直流電
圧を印加したところ、この素子からは図2に示すピロロ
アンスロン化合物(化8)のフォトルミネッセンスのピ
ーク波長496nmに近い485nmにピークを持つE
Lスペクトルが得られた。

【0030】図3は上記実施例の有機EL素子におい
て、ピロロアンスロン化合物(化8)をホスト材料であ

7

るDPVBiにドーピングした場合とドーピングしない場合の輝度特性を示している。

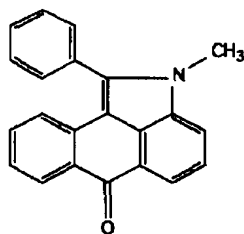
【0031】図3からも明らかなように、DPVBiにピロロアンスロン化合物(化8)をドーピングしない場合では、15時間を経過した時点で輝度が半減するのに対し、DPVBiにピロロアンスロン化合物(化8)をドーピングした場合では、40時間を経過しても輝度が半減しないという結果が得られた。

【0032】このように、ホスト材料であるDPVBiにピロロアンスロン化合物(化8)をドーピングすることにより、寿命の改善を図ることができた。

【0033】上記実施例では、ホスト材料のDPVBiに化8で示す構造式からなるピロロアンスロン化合物をドーピングした場合について説明したが、下記化学式(化9～化19)で示す構造式からなるピロロアンスロン化合物をホスト材料にドーピングしてもよい。

【0034】

【化9】

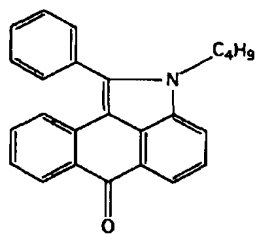


【0035】上記化9を合成する場合には、1-(メチルアミノ)アントラキノンンジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解し、さらにKOHの粉末を加え室温で30分間攪拌する。次に、塩化ベンジルを加え1時間攪拌する。この溶液から生成物をトルエンで抽出する。そして、抽出溶媒のトルエンを減圧除去、さらに真空乾燥を行い固形物を得る。この固形物をエタノールに溶かし、さらに濃塩酸を加えた後、還流を3時間行う。そして、減圧蒸留し、濃縮した後、シリカゲルクロマトグラフで分離精製して目的のピロロアンスロン化合物(化9)が得られる。

【0036】このようにして得られるピロロアンスロン化合物(化9)は、SiO₂のTLC(展開溶媒:トルエン)でのR_f値が0.5、エタノール中でのフォトルミネッセンスのピークが505nm、量子収率Q_fが0.59であった。

【0037】

【化10】

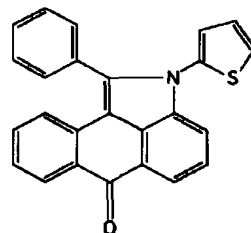


8

【0038】なお、上記化10は、エタノール中でのフォトルミネッセンスのピークが501nm、量子収率Q_fが0.64である。

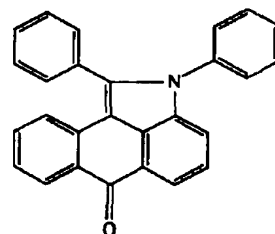
【0039】

【化11】



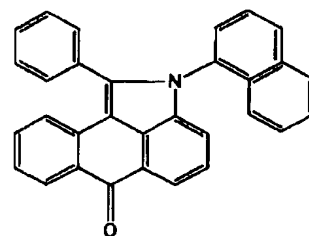
【0040】

【化12】



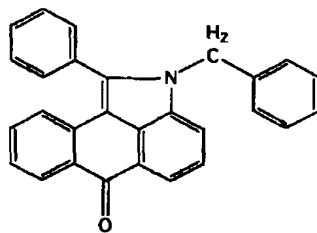
【0041】

【化13】



【0042】

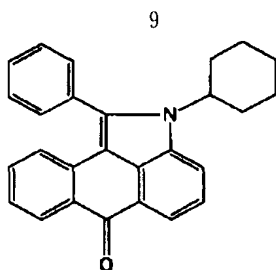
【化14】



【0043】なお、上記化14は、エタノール中でのフォトルミネッセンスのピークが498nm、量子収率Q_fが0.65である。

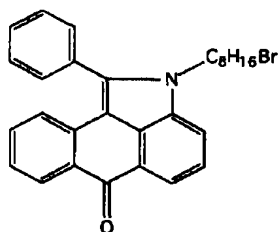
【0044】

【化15】



【0045】

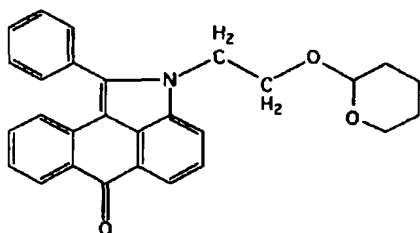
【化16】



【0046】なお、上記化16は、エタノール中でのフォトルミネッセンスのピークが501nm、量子収率Qfが0.61である。

【0047】

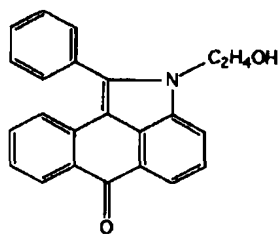
【化17】



【0048】なお、上記化17は、エタノール中でのフォトルミネッセンスのピークが499nm、量子収率Qfが0.70である。

【0049】

【化18】

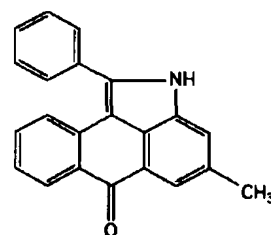


【0050】なお、上記化18は、エタノール中でのフォトルミネッセンスのピークが504nm、量子収率Qfが0.56である。

【0051】

10

【化19】



【0052】ところで、図1に示す有機EL素子1では、アノード3とカソード5の間に電圧が印加されて定電流駆動されると、アノード3から正孔、カソードから電子がそれぞれ注入され、この正孔と電子が再結合したエネルギーによって有機層4における発光層4cのホスト材料が励起される。このとき生成される励起子がドーパント（化1）にエネルギーを移動させ、これによりドーパント分子が励起されて発光する。その際、ドーパントの吸収とホスト材料のフォトルミネッセンス（発光）の波長が重なると、エネルギー移動の効率が良く、蛍光の高い量子収率を得ることができる。

【0053】したがって、ドーパントのピーク波長と同等のピーク波長を持つホスト材料を選択し、この選択されたホスト材料に前記ドーパントをドーピングすることによって蛍光の高い量子収率が得られ、高輝度、高効率な有機EL素子を作製することが可能になる。

【0054】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明の有機EL素子によれば、水素結合による凝集が起りにくく、従来に比べて寿命の改善を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による有機EL素子の構造を示す図

【図2】同有機EL素子の実施例において、ホスト材料であるDPVBiとドーパントであるピロロアンスロン化合物（化8）のそれぞれのELスペクトルを示す図

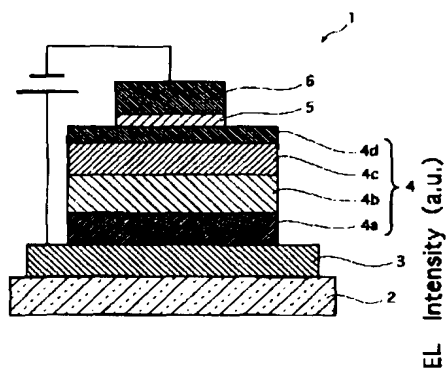
【図3】同有機EL素子の実施例において、ピロロアンスロン化合物（化8）をホスト材料であるDPVBiにドーピングした場合とドーピングしない場合の輝度特性を示す図

【図4】従来の有機EL素子の構造を示す図

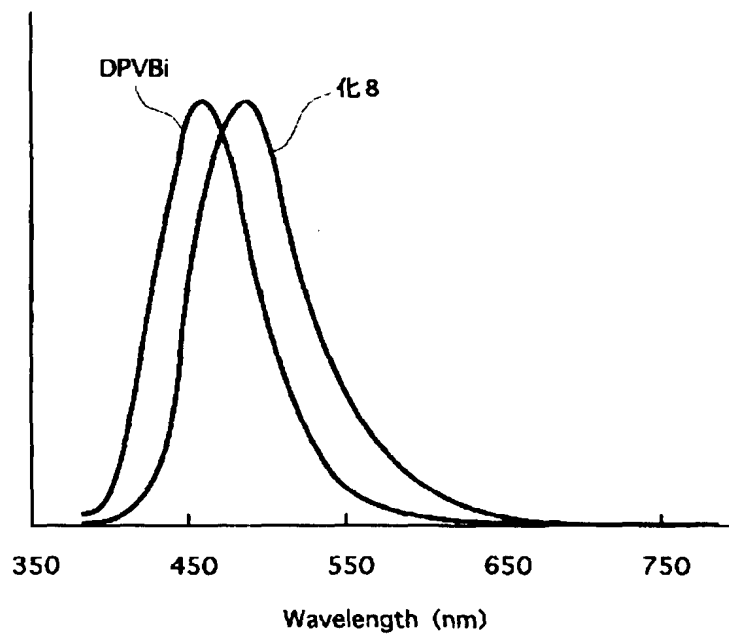
【符号の説明】

1…有機EL素子、2…基板、3…アノード、4…有機層、4a…正孔注入層、4b…正孔輸送層、4c…発光層、4d…電子輸送層、5…電子注入層、6…カソード。

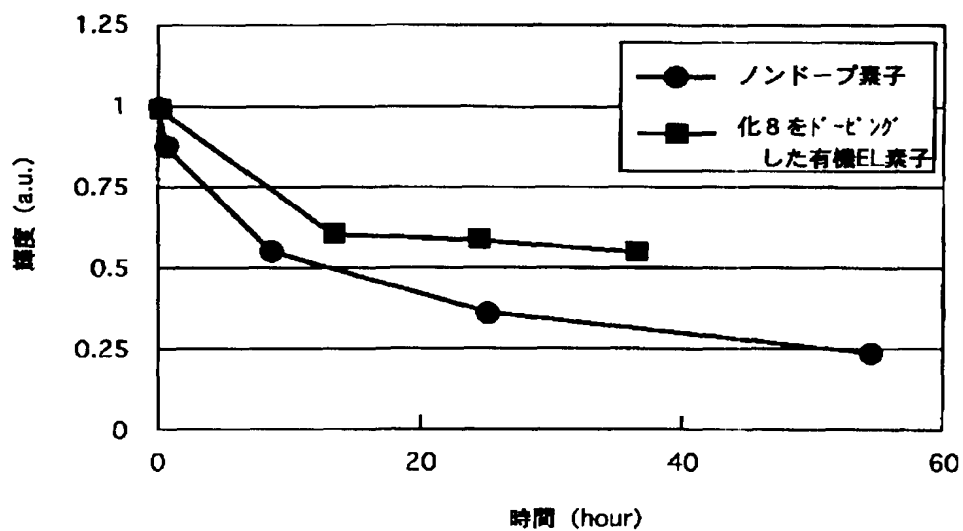
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

